

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11219703 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 08 . 99**

(51) Int. Cl  
**H01M 4/52**  
**H01M 4/32**  
**H01M 10/30**

(21) Application number: **10019406**

(22) Date of filing: **30 . 01 . 98**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**TOKUDA MITSUNORI**  
**OGASAWARA TAKESHI**  
**HIGASHIYAMA NOBUYUKI**  
**YANO MUTSUMI**  
**FUJITANI SHIN**  
**NISHIO KOJI**

(54) **ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE  
BATTERY, NON-SINTERED TYPE NICKEL  
ELECTRODE AND BATTERY USING IT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active material with high use coefficient for an alkaline storage battery.

SOLUTION: This active material is for an alkaline storage battery, and comprises a composite particle, which is produced by forming a coating layer of a

sodium-containing cobalt compound on the surface of a substrate particle of nickel hydroxide particle forming solid solution with magnesium in 0.5-5.0 wt.% of magnesium to nickel in nickel hydroxide and either yttrium metal or an yttrium compound or both of them. The active material contains 0.05-5.0 wt.%, based on yttrium element, of the yttrium metal and/or the yttrium compound added to the nickel of the base particle.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-219703

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/52

H 0 1 M 4/52

4/32

4/32

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-19406

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 小笠原 毅

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 東山 信幸

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 耕二 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用活物質及びそれを用いた非焼結式ニッケル極及び電池

(57) 【要約】

【課題】 利用率の高いアルカリ蓄電池用活物質を提供する。

【解決手段】 マグネシウムを水酸化ニッケルに固溶させ且つ水酸化ニッケル中のニッケルに対してマグネシウムを0.5重量%～5.0重量%含有させたマグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子からなる基体粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層を形成させた複合粒子と、イットリウム金属及び／またはイットリウム化合物からなるアルカリ蓄電池用活物質であって、前記基体粒子中のニッケルに対して、前記イットリウム金属及び／またはイットリウム化合物が、イットリウム元素換算で0.05重量%～5.0重量%含有されている。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 マグネシウムを水酸化ニッケルに固溶させ且つ水酸化ニッケル中のニッケルに対してマグネシウムを0.5重量%～5.0重量%含有させたマグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子からなる基体粒子の表面に、ナトリウムを含有したコバルト化合物からなる被覆層を形成させた複合粒子と、イットリウム金属及び／またはイットリウム化合物からなる活物質であって、前記基体粒子中のニッケルに対して、前記イットリウム金属及び／またはイットリウム化合物が、イットリウム元素換算で0.05重量%～5.0重量%含有されることを特徴とするアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項2】 前記複合粒子に、イットリウム及び／若しくはイットリウム化合物が添加されたことを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項3】 前記被覆層におけるコバルト化合物の含有量が、コバルト原子換算で前記基体粒子の重量に対して、3.0重量%～10.0重量%であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項4】 前記被覆層においてナトリウム含有量が、ナトリウム原子換算で前記被覆層のコバルト原子に対して、0.1～10.0重量%であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項5】 前記被覆層が、ナトリウムを含有した水酸化コバルト化合物、ナトリウムを含有したオキシ水酸化コバルト化合物、またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項6】 前記イットリウム化合物が、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、フッ化イットリウム、炭酸イットリウムからなる群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項7】 前記水酸化ニッケル粒子には、前記マグネシウム以外に、亜鉛、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマスからなる群から選ばれた1種以上が固溶されていることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用活物質。

【請求項8】 前記請求項1～請求項7に記載のアルカリ蓄電池用活物質が、導電芯体に充填されたことを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項9】 前記請求項8の非焼結式ニッケル極を備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ蓄電池及びその正極に使用される活物質、及び非焼結式ニッケル極に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 従来、ニッケル水素蓄電池、ニッケルカドミウム電池などの正極として、ニッケル粉末を穿孔銅板等に焼結させて得た焼結基板に、水酸化ニッケルから

なる活物質を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】 焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくすると、ニッケル粒子が焼結基板から脱落しやすくなる。従って、実用上は、焼結基板の多孔度を80%より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は10 $\mu$ m以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返す必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】 このようなことから、最近、非焼結式ニッケル極が提案されている。非焼結式ニッケル極は、水酸化ニッケルからなる活物質と結合剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト）を、多孔度の大きい基板に充填している。この基板は多孔度を95%以上とすることができるので、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】 しかしながら、非焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電能力が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】 そこで、非焼結式ニッケル極の活物質利用率を高めるべく活物質として、マグネシウムを1～3重量%固溶させた水酸化ニッケルに、一酸化コバルトなどのコバルト化合物を添加したもの（特開平2-109261号公報参照）、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムから選ばれた1種以上とコバルトを固溶した水酸化ニッケル粒子にオキシ水酸化コバルトを被覆したもの（特開平3-78965号公報参照）、ニッケル酸化物にイットリウム化合物を添加したもの（特開平5-28992号公報参照）を用いることが提案されている。

【0007】 しかしながら、本発明者らが検討した結果、これら従来の方法では、充電の受け入れ性が低いため、高い活物質利用率を発現するアルカリ蓄電池用活物質及び非焼結式ニッケル極を得ることが困難であることがわかった。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、充放電サイクル初期はもとより、長期にわたって高い利用率を発現するアルカリ蓄電池用活物質及び非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

【0009】 また、上述のアルカリ蓄電池用活物質及び非焼結式ニッケル極を備えたアルカリ蓄電池の容量を向上させることを目的とする。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、マグネシウムを水酸化ニッケルに固溶させ且つ水酸化ニッケル中のニッケルに対してマグネシウムを0.5重量%～5.0重量%含有させたマグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子からなる基体粒子の表面に、ナトリウムを含有したコバルト化合物からなる被覆層を形成させた複合粒子と、イットリウム金属及び／またはイットリウム化合物からなる活物質であって、前記基体粒子中のニッケルに対して、前記イットリウム金属及び／またはイットリウム化合物が、イットリウム元素換算で0.05重量%～5.0重量%含有されることを特徴とするものである。尚、ナトリウムを含有したコバルト化合物を、ナトリウム含有コバルト化合物と称することがある。ここで、前記複合粒子には、イットリウム及び／若しくはイットリウム化合物が添加されていても良い。

【0011】前記複合粒子の前記被覆層において、コバルトの含有量としては、コバルト原子換算で基体粒子のニッケル原子に対して、3.0重量%～10.0重量%とするのが良い。更に、前記被覆層において、ナトリウムは、ナトリウム原子換算でコバルト原子に対して0.1～10.0重量%含有させるのが良い。更に、前記被覆層としては、ナトリウムを含有した水酸化コバルト化合物、ナトリウムを含有したオキシ水酸化コバルト化合物、またはこれらの混合物が好適である。

【0012】そして、前記イットリウム化合物としては、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、フッ化イットリウム、炭酸イットリウムからなる群から選ばれた1種が好ましい。

【0013】また、基体粒子を構成する前記マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子には、前記マグネシウム以外に、亜鉛、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマスからなる群から選ばれた1種以上が固溶されていてよい。

【0014】上述したアルカリ蓄電池用活物質を導電芯体に充填して、アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極とすることができ、更にこの非焼結式ニッケル極を備えたアルカリ蓄電池が提供できる。

【0015】前述したように、マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子を単に活物質として用いた場合には、この活物質は充電受け入れ性が低いため、高い活物質利用率が得られない。しかし、ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層は、活物質の酸素過電圧を上昇させ充電受け入れ性を向上させる効果があるため、この被覆層を形成したマグネシウム固溶水酸化ニッケル活物質の利用率向上を図ることが可能となる。更に、イットリウム金属または／イットリウム化合物を添加することにより、酸素過電圧が一層上昇するため、高利用率が得られる。

【0016】前記基体粒子における、マグネシウム固溶量は、基体粒子のニッケル原子に対して、0.5重量%未満の場合、サイクル劣化の原因となる $\gamma$ -NiOOHの生成量

が多くなるので、0.5重量%以上とすべきである。一方、マグネシウム固溶量が5.0重量%を越えた場合、活物質である水酸化ニッケルの含有量が低下し、十分な電池容量が得られないので、5.0重量%以下とすべきである。

【0017】そして、複合粒子に対して混合使用する、イットリウム金属または／イットリウム化合物の添加量としては、イットリウム元素換算で基体粒子のニッケル原子に対して、0.05重量%以上5.0重量%以下とすべきである。添加量が0.05重量%未満では、酸素過電圧の上昇効果が低いので十分な利用率が得られない。また、添加量が5.0重量%を越える場合、活物質である水酸化ニッケルの量が少なくなるため十分な電池容量が得られない。

【0018】ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層は、例えば、水酸化ニッケル粒子の表面に、金属コバルト層、水酸化コバルト層、一酸化コバルト層、オキシ水酸化コバルト層等のコバルト層を形成した複合体粒子からなる粉末に、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、加熱処理することにより形成される。

【0019】上記水酸化コバルト層は、例えば、コバルト塩水溶液（硫酸コバルト水溶液など）に水酸化ニッケルを添加し、攪拌しながらアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム水溶液など）を滴下してpHを11程度にし、その後更に攪拌しながら所定時間反応させて、水酸化コバルトを水酸化ニッケル粒子表面に析出させることにより形成することができる。反応に伴いアルカリが消費され、pHが低下するので、アルカリ水溶液を適宜滴下してpHの低下を防止する必要がある。また、水酸化コバルト層は、水酸化ニッケル粉末と、水酸化コバルト粉末とを、不活性ガス雰囲気にて圧縮磨砕粉碎機により乾式混合するメカニカルチャージ法によっても形成することができる。この、メカニカルチャージ法においてはコバルト原料として一酸化コバルト及び金属コバルト粉末を用いれば、それぞれ一酸化コバルト層及び金属コバルト層を水酸化ニッケル粒子表面に形成することができる。

【0020】更に、オキシ水酸化コバルト層は、例えば、水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルト層で被覆した複合体粒子からなる粉末を、40℃程度に加熱した過酸化水素水と反応させて水酸化コバルト層を酸化することにより形成することができる。

【0021】そして、ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層は、上述のコバルト層を水酸化ナトリウム水溶液と反応させることにより形成される。但し、ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層は、コバルト層を形成した複合体粒子からなる粉末に水酸化ナトリウムを添加しただけでは形成されず、加熱処理することが必要である。加熱温度としては、50～200℃が好ましい。加熱温度が50℃未満の場合は導電率の低いCoHO<sub>2</sub>が、一方加熱温度が200℃を越えた場合は導電率の低い

四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) が、それぞれ析出し、いずれの場合も導電性の良い被覆層が形成されにくくなる。尚、コバルト層がオキシ水酸化コバルト層の場合は50℃未満で加熱処理しても $\text{CoHO}_2$ が析出することはないが、ナトリウムが挿入されにくくなる。加熱処理温度は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の量、濃度、加熱処理温度等によって異なる。一般的には、0.5～10時間である。

【0022】被覆層を形成するナトリウム含有コバルト化合物の具体例としては、ナトリウム含有水酸化コバルト、ナトリウム含有オキシ水酸化コバルト及びこれらの混合物が挙げられる。ナトリウム含有コバルト化合物の化学的構造は、本発明者らにおいても現在のところ定かではないが、これは極めて高い導電率を有することから、コバルト化合物とナトリウムとの単なる混合物ではなく、コバルト化合物の結晶中にナトリウムが挿入された構造の層間化合物ではないかと推察される。

【0023】ナトリウム含有コバルト化合物の被覆量は、コバルト原子換算で基体粒子のニッケル原子に対して3.0重量%未満の場合、導電剤としての絶対量が不足するため高い活物質利用率が得られない。10.0重量%を越える被覆量では活物質である水酸化ニッケルの充填量が低下するため十分な電池容量が得られない。

【0024】また、被覆層におけるナトリウム含有量は、ナトリウム原子換算でコバルト化合物のコバルト原子に対して、0.1～10.0重量%である。ナトリウムの含有量がこの範囲を外れると被覆層の導電性が悪くなり、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難となる。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を各実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

(予備実験) 水酸化コバルトと、それぞれ濃度5.0重量%、10重量%、15重量%、25重量%、35重量%、40重量%、45重量%または50重量%の水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、90℃で5時間加熱処理した後、水洗し、60℃で乾燥して、8種類のナトリウム含有コバルト化合物を作製した。作製したナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有量を原子吸光法により求めたところ、前記コバルト化合物中のコバルトに対してナトリウムの原子換算で、順に0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、12.0重量%、15.0重量%であった。

#### 【0026】

##### 【表1】

NaOH 水溶液濃度	ナトリウム含有量
5重量%	0.05重量%
10重量%	0.1重量%
15重量%	0.5重量%
25重量%	1.0重量%
35重量%	5.0重量%
40重量%	10.0重量%
45重量%	12.0重量%
50重量%	15.0重量%

【0027】表1に示すように、被覆層において、ナトリウム含有量を制御するためには、コバルト化合物を処理するナトリウム水溶液の濃度をコントロールすればよいことが理解できる。

#### 【実験1】

##### (実施例1)

<ステップ1: マグネシウムを固溶させた基体粒子の作製> 硫酸ニッケル166g、硫酸マグネシウム3.1gを溶解した水溶液を2.5リットル用意する。この水溶液に5.0重量%のアンモニア水溶液と1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を同時に滴下し、pHメータにて液のpHを監視して、液のpHを11に保持した。この時のpHの監視は、自動温度補償付きガラス電極 (pHメータ) にて行った。次いで、沈殿物をろ別、水洗し、真空乾燥して、マグネシウムを、水酸化ニッケル中のニッケル (元素換算) に対して1.0重量%固溶させたマグネシウム固溶水酸化ニッケル、即ち基体粒子を作製した。

<ステップ2: 基体粒子をコバルト化合物で被覆> 硫酸コバルト13.1gを溶解した水溶液1リットルに、上記ステップ1で作製した基体粒子100gを入れ、搅拌しながら1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えた。この液のpHを11に調整した後、1時間搅拌を続けて反応させた。尚、液のpHが若干低下した時点で1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して、液のpHを11に保持した。次いで、沈殿物をろ別、水洗、真空乾燥して、マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子の表面に、水酸化コバルトからなる被覆層を形成させた。

【0028】この時のコバルト量は、マグネシウムを固溶させた基体粒子の重量に対して、コバルトを原子状態に換算したコバルト重量の割合であって、5.0重量%となっている。

<ステップ3: コバルト被覆層にナトリウムを添加> 上記ステップ2において、水酸化コバルトからなる被覆層を形成させた基体粒子粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1:10で混合し、90℃で5時間加熱処理した。その後、水洗し、65℃で乾燥して、基体粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層が形成された複合粒子を得た。

【0029】尚、被覆層を形成するナトリウム含有コバルト化合物におけるナトリウム含有量は、ナトリウム原

子換算でコバルト原子の総重量に対して、1.0重量%であるこの値は、上記予備実験1に基づく推定値である。

＜ステップ4＞

〔非焼結式ニッケル極の作製〕上記ステップ3で得た複合粒子粉末100gと、イットリウム化合物としての酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) 0.80gと、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20gとを混練して、ペーストを調製した。このペーストを、導電芯体であるニッケルめっきした発泡金属（多孔度95%、平均孔径200 $\mu$ m）からなる多孔性の基板に充填、乾燥し、加圧成形して、本発明電極aを作製した。

【0030】この時、酸化イットリウムの添加量は、イットリウム元素換算で、マグネシウム固溶水酸化ニッケル即ち基体粒子のニッケル原子に対して1.0重量%としている。

〔アルカリ蓄電池の作製〕正極として上記本発明電極aを準備し、従来公知のペースト式カドミウム極（負極）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（アルカリ電解液）、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズのアルカリ蓄電池（電池容量：約1000mAh）Aを作製した。尚、負極の容量を正極の容量の1.8倍とした。

〔実施例2〕上記ステップ1で硫酸マグネシウムに加えて、更に硫酸亜鉛を1.54g溶解させた以外は上記実施例1と同様にして、電極及び電池Bを作製した。尚、用いた基体粒子には、マグネシウム及び亜鉛が固溶されており、各原子は基体粒子のニッケル原子に対して、夫々1.0重量%固溶されている。

〔実施例3〕上記ステップ1において硫酸マグネシウムに加えて更に硫酸カドミウムを1.16g溶解させた以外は上記実施例1と同様にして、電池Cを作製した。尚、用いた基体粒子には、マグネシウム及びカドミウムが固溶されており、各原子は基体粒子のニッケル原子に対して、夫々1.0重量%固溶されている。

〔実施例4〕上記ステップ1において硫酸マグネシウムに加えて、更に硝酸イットリウムを2.69g溶解させた以外は上記実施例1と同様にして、電池Dを作製した。尚、用いた基体粒子には、マグネシウム及びイットリウムが固溶されており、各原子は基体粒子のニッケル原子に対して、夫々1.0重量%固溶されている。

〔実施例5〕上記ステップ1において硫酸マグネシウムに加えて、更に硫酸コバルトを1.64g溶解させた以外は上記実施例1と同様にして、電池Eを作製した。尚、用いた基体粒子には、マグネシウム及びコバルトが固溶されており、各原子は基体粒子のニッケル原子に対して、夫々1.0重量%固溶されている。

〔実施例6〕上記ステップ1において硫酸マグネシウムに加えて、硝酸ビスマス1.45g溶解させた以外は上記実施例1と同様にして、電池Fを作製した。尚、用いた基体粒子には、マグネシウム及びビスマスが固溶されて

おり、各原子は基体粒子のニッケル原子に対して、夫々1.0重量%固溶されている。

〔実施例7〕上記ステップ1において硫酸ニッケルを16.4gとして、硫酸マグネシウムに加えて、更に硫酸コバルト2.63g及び硫酸亜鉛2.47gを溶解させた以外は上記実施例1と同様にして、電池Gを作製した。尚、用いた基体粒子には、マグネシウム、コバルト及び亜鉛が固溶されており、各原子は基体粒子のニッケル原子に対して、夫々1.0重量%固溶されている。

〔実施例8〕上記実施例1において、酸化イットリウムの代わりに金属イットリウムを0.63g添加した以外は同様にして、電池Hを作製した。

〔実施例9〕上記実施例1において、イットリウム化合物としての酸化イットリウムの代わりに水酸化イットリウム [ $Y(OH)_3$ ] を0.95g添加した以外は同様にして、電池Iを作製した。

〔実施例10〕上記実施例1において、イットリウム化合物として酸化イットリウムの代わりにフッ化イットリウム ( $YF_3$ ) を1.03g添加した以外は同様にして、電池Jを作製した。

〔実施例11〕上記実施例1において、イットリウム化合物として酸化イットリウムの代わりに炭酸イットリウム [ $Y_2(CO)_3$ ] を1.26g添加した以外は同様にして、電池Kを作製した。

〔比較例1〕上記実施例1において酸化イットリウムを添加しなかったこと以外は同様にして、電池Pを作製した。

〔比較例2〕マグネシウムを基体粒子のニッケル原子に対して1.0重量%固溶させた基体粒子粉末100gと、一酸化コバルト10gと、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20gとを、混練してペーストを調製して電極を作製した以外は、上記実施例1と同様にして、電池Qを作製した。この方法は、特開平2-109261号公報に開示のものと同等の方法である。

〔比較例3〕マグネシウムとコバルトを、基体粒子のニッケル原子に対して1.0重量%固溶させた粉末に、上記ステップ2と同様にしてその粒子表面に水酸化コバルト層を形成させ後、1%の過酸化水素水を過剰量添加して、表面層の水酸化コバルトをオキシ水酸化コバルトに変化させた。この粉末と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20gとを、混練してペーストを調製して電極を作製した以外は、実施例1と同様にして、電池Rを作製した。この方法は、特開平3-78965号公報に開示のものと同等の方法である。

〔比較例4〕コバルト及びカドミニウムをそれぞれ0.3重量%、3.0重量%固溶させた球状の基体粒子100重量部に対して、金属コバルト7重量部、水酸化コバルト5重量部、酸化カドミウム3重量部、酸化イットリウム3重量部を、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部と混練して、ペーストを調製して電極を作

製した以外は、実施例1と同様にして、電池Sを作製した。

(比較例5) 上記実施例1で、酸化イットリウム代わりにシュウ酸イットリウム  $[Y_2(C_2O_4)_3]$  を1.56g 添加した以外は同様にして、電池Tを作製した。

(非焼結式ニッケル極の活物質利用率) 実施例1～11及び比較例1～5で作製した各電池について、25℃にて0.1Cで16時間充電した後、25℃にて1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の10サイクル目の活物質利用率を調べた。活物質利用率は下記式に基づき算出している。

【0031】活物質利用率 (%) =  $\{10\text{サイクル目の放電容量 (mAh)} / [\text{水酸化ニッケル量 (g)} \times 288 \text{ (mAh/g)}]\} \times 100$

この結果を、表2に示す。但し、表2中の活物質利用率は、本発明電池Aの10サイクル目の活物質利用率を100%としたときの割合である。

【0032】

【表2】

電池	10サイクル目の 活物質利用率 (%)
A	100
B	100
C	100
D	100
E	100
F	100
G	100
H	100
I	100
J	100
K	100
P	95
Q	80
R	90
S	85
T	95

【0033】表2に示すように、本発明電池A～Kは、他の電池P～Tと比べて、高い利用率が得られることがわかる。また、イットリウム化合物としては、酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )、水酸化イットリウム ( $Y(OH)_3$ )、フッ化イットリウム ( $YF_3$ )、炭酸イットリウム ( $Y_2(CO)_3$ ) が使用できることが理解できる。

【実験2】この実験2では、基体粒子において、ニッケル原子に対するマグネシウム固溶量と、活物質利用率及び電池容量との関係を調べた。

【0034】上記実施例1のステップ1において使用した硫酸マグネシウム量3.1gに代えて、0.9g、1.6g、7.7g、15.2g及び18.1g (5種類) としたこと以外は同様にして電池AB1、電池AB2、電池AB3、電池AB4及び電池AB5を作製した。この時の基体粒子におけるマグネシウム固溶量は、マグネシウム原子換算でニッケル原子に対して、それぞれ0.3重量%、0.5重量%、2.5重量%、5.0重量%及び6.0重量%となる。詳細には、マグネシウム固溶量、各原料、電池名との関係を、表3に示す。

【0035】

【表3】

マグネシウム固溶量 (重量%)	硫酸マグネシウム使用量 (g)	硫酸ニッケル使用量 (g)	酸化イットリウム使用量 (g)	電池名
0.3	0.9	166	0.80	AB1
0.5	1.6	166	0.80	AB2
1.0	3.1	166	0.80	A
2.5	7.7	164	0.79	AB3
5.0	15.1	162	0.78	AB4
6.0	18.1	161	0.77	AB5

【0036】そして、電池A、電池AB1～電池AB5を用いて上記実験1と同様の条件で充放電テストを行い、10サイクル目と100サイクル目の活物質利用率を求めた。尚、100サイクル目の活物質利用率は、次式により算出した。

【0037】100サイクル目の活物質利用率 (%) =  $\{1$

$00\text{サイクル目の放電容量 (mAh)} / [\text{水酸化ニッケル量 (g)} \times 288 \text{ (mAh/g)}]\} \times 100$

この結果を、表4に示す。尚、表4には、10サイクル目の放電容量も示した。表中の利用率及び放電容量は、電池Aの10サイクル目の活物質利用率と放電容量を100%とした割合で示してある。



【0038】

【表4】

電池	マグネシウム固容量 (重量%)	10サイクル 目の活物質 利用率 (%)	100サイクル 目の活物質 利用率 (%)	10サイク ル目の放電 容量 (%)
AB1	0.3	100	85	100
AB2	0.5	100	99	100
A	1.0	100	100	100
AB3	2.5	100	100	100
AB4	5.0	100	100	99
AB5	6.0	100	100	87

【0039】表4より、基体粒子におけるマグネシウム固容量が0.5重量%以上の電池AB2、電池A、電池AB3、電池AB4、電池AB5は、サイクル経過後も高い活物質利用率を示すことが理解される。尚、固容量が0.3重量%の電池AB1において、100サイクル経過後に活物質利用率が低下する原因としては、 $\gamma$ -NiOOHの生成量が多いためと考えられる。

【0040】また、電池容量については、マグネシウム固容量が5.0重量%以下の電池AB1、電池AB2、電池A、電池AB3、電池AB4が高い値を示している。マグネシウム固容量が5.0重量%を越えると、活物質に占める水酸化ニッケルの含有量が低下するためと考えられる。

【0041】以上の結果より、マグネシウム (Mg) の固容量としては、0.5重量%から5.0重量%が最適であると考えられる。

【実験3】この実験3では、複合粒子に対しての、イットリウム化合物の添加量と、活物質利用率の関係を調べた。

【0042】上記実施例1のステップ4において、イッ

トリウム化合物である酸化イットリウムをそれぞれ0.02 g、0.040 g、0.40 g、2.40 g、4.00 g 及び4.80 g 添加（6種類）と変化させた。これ以外は同様にして、酸化イットリウムの添加量を、イットリウム元素換算で基体粒子のニッケル原子に対して、0.03重量%、0.05重量%、0.5重量%、3.0重量%、5.0重量%及び6.0重量%として、6種類の電池AC1、電池AC2、電池AC3、電池AC4、電池AC5及び電池AC6を作製した。

【0043】尚、この時のマグネシウム固容量は、マグネシウム元素換算で基体粒子中のニッケル原子に対して1.0重量%としている。また、被覆層のコバルト量は5.0重量%、コバルト化合物中のナトリウム含有量は1.0重量%としている。

【0044】これら電池の10サイクル目の活物質利用率と電池容量を測定した。この結果を、表5に示す。尚、表5において、各電池の利用率及び電池用量は、電池Aの10サイクル目の利用率と電池容量を100%とした割合で示している。

【0045】

【表5】

電池	酸化イットリウム使用 量 (g)	イットリウム化合物の添加 量 (重量%)	利用率 (%)	電池容量 (%)
AC1	0.024	0.03	95	100
AC2	0.040	0.05	99	100
AC3	0.40	0.5	100	100
A	0.80	1.0	100	100
AC4	2.40	3.0	100	100
AC5	4.00	5.0	100	99
AC6	4.80	6.0	100	85

【0046】表5に示すように、イットリウム化合物の添加量として、イットリウム原子換算で基体粒子のニッケル原子に対し、0.05重量%～5.0重量%の電池AC2、電池AC3、電池A、電池AC4及び電池AC5において、高い利用率と放電容量を示すことがわかる。

【0047】0.05重量%未満（電池AC1）で高い利用率が得られない要因としては、イットリウム化合物の添加量が少ないため、正極の充電受け入れ性が向上しなかったことに起因すると考えられる。一方、5.0重量%を越える添加量（電池AC6）で高い放電容量が得られない要因としては、正極においてイットリウムの含有量が多くなりすぎるため、活物質である水酸化ニッケルの充

填量が低下したと推定される。

【0048】以上の結果より、イットリウム金属または／イットリウム化合物の添加量としては、イットリウム原子換算で基体粒子のニッケル原子に対して、0.05重量%～5.0重量%とすることが最適であると考えられる。

【実験4】実験4では、基体粒子であるマグネシウムを固溶させた水酸化ニッケル粒子に形成した、ナトリウム含有コバルト化合物の被覆量と、活物質利用率及び電池容量との関係を調べた。

【0049】上記実施例1のステップ2において、硫酸コバルトを夫々5.24 g、7.86 g、19.7 g、26.2 g 及び31.4 g（5種類）溶解させた以外は同様にして、電池A

D1、電池AD2、電池AD3、電池AD4及び電池AD5を作製した。この時のコバルトの被覆量は、コバルト原子換算で基体粒子の重量に対して、それぞれ2.0重量%、3.0重量%、7.5重量%、10.0重量%及び12.0重量%となる。ここで、コバルト化合物中のナトリウムの含有量は、ナトリウム原子換算でコバルト化合物中のコバルト原子に対し、1.0重量%としている。

【0050】この時用いた基体粒子には、マグネシウムは、マグネシウム元素換算で基体粒子を構成するニッケル原子に対して、1.0重量%固溶させてある。また、イ

ットリウム化合物としての酸化イットリウムは、イットリウム原子換算で基体粒子のニッケル原子に対して、1.0重量%添加使用している。

【0051】このようにして得た各電池を用いて、10サイクル目の活物質利用率及び電池容量を調べた。この結果を、表6に示す。表6において、利用率及び電池容量は、電池Aの10サイクル目の利用率及び電池容量を100%とした割合で示してある。

【0052】

【表6】

電池	硫酸コバルトの使用量(g)	コバルト化合物の被覆量(重量%)	利用率(%)	電池容量(%)
AD1	5.24	2.0	90	90
AD2	7.86	3.0	99	99
A	13.1	5.0	100	100
AD3	19.7	7.5	100	100
AD4	26.2	10.0	100	100
AD5	31.4	12.0	100	89

【0053】表6より明らかなように、ナトリウム含有コバルト化合物の被覆量が3.0重量%から10.0重量%の電池AD2、電池A、電池AD3及び電池AD4が、高い利用率と放電容量を有することがわかる。

【0054】ここで、ナトリウム含有コバルト化合物の被覆量が3.0重量%未満の場合（電池電池AD1）、正極において導電剤としてのコバルトの絶対量が不足するため、十分な利用率が得られないと考えられる。一方、ナトリウム含有コバルト化合物の被覆量が10.0重量%を越える場合（電池AD5）には、正極において活物質である水酸化ニッケルの充填量が低下するため、高い放電容量が得られないと考えられる。

【実験5】ここでは、基体粒子の表面に形成した、ナトリウム含有コバルト化合物による被覆層におけるナトリウムの含有量と、活物質利用率との関係を調べた。

【0055】上記実施例1のステップ3において、水酸化ナトリウムの濃度を5.0重量%、10重量%、15重量%、35重量%、40重量%、45重量%または50重量%と7種類変化させた。これ以外は上記電池Aと同様にして、コバルト化合物中のナトリウム含有量が、ナトリウム原子換算でコバルト化合物のコバルト原子に対して、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、5.0重量%、10.0重量%、12.0重量%及び15.0重量%である電池AE1、電池AE2、電池AE3、電池AE4、電池AE5、電池AE、電池AE7を作製した。尚、このナトリウム含有量は、予備実験からの推定値である。

【0056】この時のナトリウム含有コバルト化合物による被覆層の量は、コバルト元素換算で基体粒子の重量に対して、5.0重量%である。また、基体粒子におけるマグネシウム固溶量は、基体粒子のニッケル原子に対して、1.0重量%である。更に、イットリウム化合物である酸化イットリウムの添加量は、イットリウム元素換算

で基体粒子のニッケル原子に対して、1.0重量%としている。

【0057】これらの各電池を用い、10サイクル目の利用率を測定した。この結果を、表7に示す。ここでは、各電池の利用率は、電池Aの10サイクル目の利用率を100%とした割合で示している。

【0058】

【表7】

電池	水酸化ナトリウムの濃度(重量%)	ナトリウム含有量(重量%)	利用率(%)
AE1	5	0.05	87
AE2	10	0.1	99
AE3	15	0.5	100
A	25	1.0	100
AE4	35	5.0	100
AE5	40	10.0	100
AE6	45	12.0	90
AE7	50	15.0	89

【0059】表7より、ナトリウム含有量が0.1重量%から10.0重量%の電池AE2、電池AE3、電池A、電池AE4、電池AE5において、高い利用率が得られることが理解できる。これに対して0.1重量%未満（電池AE1）、または10.0重量%を越える含有量の各電池AE6、電池AE7で高い利用が得られない要因としては、各範囲においてコバルト化合物の導電率が低下するためと考えられる。

【0060】

【発明の効果】上述した如く、本発明のアルカリ蓄電池用活物質であれば高い利用率を有する非焼結式ニッケル極が提供でき、電池容量の大きいアルカリ蓄電池となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the active material used for an alkaline battery and its positive electrode, and a non-sintering nickel pole.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the sintering formula nickel pole into which make the active material which becomes the sintered carrier which the pierced steel plank etc. was made to sinter nickel powder, and obtained it as positive electrodes, such as a nickel hydrogen battery and a nickel-cadmium battery, from nickel hydroxide come to sink is known well.

[0003] In order to make [ many ] the fill of an active material on a sintering formula nickel pole, it is necessary to use a sintered carrier with large porosity. However, since the combination between the nickel particles by sintering is weak, if the porosity of a sintered carrier is enlarged, a nickel particle will become easy to drop out of a sintered carrier. Therefore, practically, the porosity of a sintered carrier cannot be made larger than 80%, but, so, there is a problem that there are few fills of an active material in a sintering formula nickel pole.

Moreover, generally, 10 micrometers or less and since the aperture of the sintered compact of nickel powder is small, it also has the problem that restoration to the sintered carrier of an active material must be performed by the solution sinking-in method for repeating a complicated sinking-in process several times and performing it.

[0004] Since it is such, the non-sintering nickel pole is proposed recently. The non-sintering nickel pole has filled up the substrate with large porosity with the kneading object (paste) of the active material and binders (methyl-cellulose solution etc.) which consist of nickel hydroxide. The restoration to the substrate of an active material is easy for it while it can make [ many ] the fill of an active material, since this substrate can make porosity 95% or more.

[0005] However, if a substrate with large porosity is used to make [ many ] the fill of an active material on a non-sintering nickel pole, the current collection capacity of a substrate will become bad and an active material utilization factor will fall.

[0006] Then, it is an active material to raise the active material utilization factor of a non-sintering nickel pole. Using one or more sorts chosen as the nickel hydroxide which made magnesium dissolve one to 3% of the weight from what added cobalt compounds, such as 1 cobalt oxide, (refer to JP,2-109261,A), magnesium, zinc, and cadmium, the thing (referring to JP,3-78965,A) which covered oxy-cobalt hydroxide to the nickel hydroxide particle which dissolved cobalt, and the thing (referring to JP,5-28992,A) which added the yttrium compound to the nickel oxide is proposed.

[0007] However, by the method of these former, since the acceptance nature of charge was low, this invention persons' examination showed that it was difficult to obtain the active material for alkaline batteries and non-sintering nickel pole which discover a high active material utilization factor.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention aims at offering the active material for alkaline batteries and non-sintering nickel pole which discover a high utilization factor over a long period of time from the first the early stages of a charge-and-discharge cycle.

[0009] Moreover, it aims at raising the capacity of the alkaline battery equipped with the above-mentioned active material for alkaline batteries and an above-mentioned non-sintering nickel pole.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is an active

material characterized by providing the following, and the aforementioned yttrium metal and/or an yttrium compound are characterized by containing by yttrium element conversion 0.05 % of the weight to 5.0% of the weight to the nickel in the aforementioned base particle. The composite particle which made the enveloping layer which consists of a cobalt compound containing sodium form in the front face of the base particle which consists of [ which made magnesium dissolve to nickel hydroxide, and made magnesium contain to the nickel in nickel hydroxide 0.5 % of the weight to 5.0% of the weight ] a magnesium dissolution nickel hydroxide particle. An yttrium metal and/or an yttrium compound. In addition, the cobalt compound containing sodium may be called a sodium content cobalt compound. Here, an yttrium and/, or the yttrium compound may be added by the aforementioned composite particle.

[0011] In the aforementioned enveloping layer of the aforementioned composite particle, it is good to consider as 3.0 % of the weight - 10.0 % of the weight to the nickel atom of a base particle as a content of cobalt by cobalt atom conversion. Furthermore, as for sodium, in the aforementioned enveloping layer, it is good to make it contain 0.1 to 10.0% of the weight to a cobalt atom by sodium atom conversion. Furthermore, as the aforementioned enveloping layer, the cobalt hydroxide compound containing sodium, the oxy-cobalt hydroxide compounds containing sodium, or such mixture are suitable.

[0012] And one sort chosen from the group which consists of yttrium-oxide, hydroxylation yttrium, and yttrium fluoride and a carbonic acid yttrium as the aforementioned yttrium compound is desirable.

[0013] Moreover, to the aforementioned magnesium dissolution nickel hydroxide particle which constitutes a base particle, one or more sorts chosen from the group which consists of zinc, cadmium, an yttrium, cobalt, and a bismuth in addition to the aforementioned magnesium may be dissolving.

[0014] An electric conduction axis can be filled up with the active material for alkaline batteries mentioned above, it can consider as the non-sintering nickel pole for alkaline batteries, and the alkaline battery further equipped with this non-sintering nickel pole can be offered.

[0015] As mentioned above, when a magnesium dissolution nickel hydroxide particle is only used as an active material, since this active material has low charge acceptance nature, a high active material utilization factor is not obtained. since [ however, ] the enveloping layer which consists of a sodium content cobalt compound is effective in raising the oxygen overvoltage of an active material and raising charge acceptance nature -- this enveloping layer -- formation -- it becomes possible to aim at improvement in a utilization factor of a magnesium dissolution nickel hydroxide active material the bottom. Furthermore, since an oxygen overvoltage goes up further by adding an yttrium metal or a /yttrium compound, the rate for high interest is obtained.

[0016] Since the amount of generation of the amount [ of magnesium dissolution ] in the aforementioned base particle of gamma-NiOOH which causes cycle degradation to the nickel atom of a base particle less than 0.5% of the weight of a case increases, you should make it 0.5 % of the weight or more. On the other hand, since the content of the nickel hydroxide which is an active material falls and sufficient cell capacity is not obtained when the amount of magnesium solid solvation exceeds 5.0 % of the weight, you should consider as 5.0 or less % of the weight.

[0017] And as an addition of the yttrium metal which carries out mixed use to a composite particle, or a /yttrium compound, you should consider as 5.0 or less % of the weight 0.05% of the weight or more to the nickel atom of a base particle by yttrium element conversion. At less than 0.05 % of the weight, since the rise effect of an oxygen overvoltage is low, sufficient utilization factor is not obtained for an addition. Moreover, since the amount of the nickel hydroxide which is an active material decreases when an addition exceeds 5.0 % of the weight, sufficient cell capacity is not obtained.

[0018] The enveloping layer which consists of a sodium content cobalt compound is formed by adding and heat-treating sodium-hydroxide solution to the powder which consists of a complex particle in which cobalt layers, such as a metal cobalt layer, a cobalt hydroxide layer, 1 cobalt oxide layer, and an oxy-cobalt hydroxide layer, were formed on the front face of for example, a nickel hydroxide particle.

[0019] Adding and stirring nickel hydroxide for example, in cobalt salt solution (cobalt-sulfate solution etc.), alkali solution (sodium-hydroxide solution etc.) can be dropped, pH can be made about into 11, a predetermined-time reaction can be carried out, stirring further after that, and the above-mentioned cobalt hydroxide layer can be formed by depositing cobalt hydroxide on a nickel hydroxide particle front face. Since alkali is consumed with a reaction and pH falls, alkali solution needs to be dropped suitably and it is necessary to prevent the fall of pH. Moreover, a cobalt hydroxide layer can form nickel hydroxide powder and cobalt hydroxide powder also by the mechanical charging method blended dryly with a compression grinding grinder in inert gas atmosphere. If 1 cobalt oxide and metal cobalt powder are used as a cobalt raw material in this

mechanical charging method, 1 cobalt oxide layer and a metal cobalt layer can be formed in a nickel hydroxide particle front face, respectively.

[0020] Furthermore, an oxy-cobalt hydroxide layer can be formed from making the powder which consists of a complex particle which covered the front face of for example, a nickel hydroxide particle with the cobalt hydroxide layer react with the hydrogen peroxide solution heated at about 40 degrees C, and oxidizing a cobalt hydroxide layer.

[0021] And the enveloping layer which consists of a sodium content cobalt compound is formed by making an above-mentioned cobalt layer react with sodium-hydroxide solution. However, the enveloping layer which consists of a sodium content cobalt compound needs not to be formed only by adding a sodium hydroxide to the powder which consists of a complex particle in which the cobalt layer was formed, but to heat-treat. As heating temperature, 50-200 degrees C is desirable. An enveloping layer good [ conductivity ] in any case becomes when heating temperature exceeds [ CoHO<sub>2</sub> with conductivity low when heating temperature is less than 50 degrees C ] 200 degrees C on the other hand, 4 oxidization 3 low cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) of conductivity deposits, respectively, and is hard to be formed. In addition, although CoHO<sub>2</sub> does not deposit even if it heat-treats at less than 50 degrees C when a cobalt layer is an oxy-cobalt hydroxide layer, sodium becomes is hard to be inserted. Heat-treatment temperature changes with the amount of the sodium-hydroxide solution to be used, concentration, heat-treatment temperature, etc. Generally, it is 0.5 - 10 hours.

[0022] As an example of the sodium content cobalt compound which forms an enveloping layer, sodium content cobalt hydroxide, sodium content oxy-cobalt hydroxide, and such mixture are mentioned. Although the chemical structure of a sodium content cobalt compound now is not certain in this invention persons, since this has very high conductivity, it is imagined to be not the mere mixture of a cobalt compound and sodium but the intercalation compound of the structure where sodium was inserted during the crystal of a cobalt compound.

[0023] Since the amount of covering of a sodium content cobalt compound runs short of the absolute magnitude as an electric conduction agent to the nickel atom of a base particle less than 3.0% of the weight of a case by cobalt atom conversion, a high active material utilization factor is not obtained. In the amount of covering exceeding 10.0 % of the weight, since the fill of the nickel hydroxide which is an active material falls, sufficient cell capacity is not obtained.

[0024] Moreover, the sodium content in an enveloping layer is 0.1 - 10.0 % of the weight to the cobalt atom of a cobalt compound in sodium atom conversion. If the content of sodium separates from this range, the conductivity of an enveloping layer will become bad and it will become difficult to obtain the high non-sintering nickel pole of an active material utilization factor.

[0025] [Embodiments of the Invention] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is explained still in detail based on each example.

(Preliminary experiment) After mixing 5.0 % of the weight of concentration, 10 % of the weight, 15 % of the weight, 25 % of the weight, 35 % of the weight, 40 % of the weight, 45 % of the weight, or 50% of the weight of sodium-hydroxide solution with cobalt hydroxide by the weight ratio 1:10, respectively and heat-treating at 90 degrees C for 5 hours, it rinsed, it dried at 60 degrees C, and eight kinds of sodium content cobalt compounds were produced. When the sodium content of the produced sodium content cobalt compound was calculated by the atomic absorption method, they were 0.05 % of the weight, 0.1 % of the weight, 0.5 % of the weight, 1.0 % of the weight, 5.0 % of the weight, 10.0 % of the weight, 12.0 % of the weight, and 15.0 % of the weight in order in atomic conversion of sodium to the cobalt in the aforementioned cobalt compound.

[0026]

[Table 1]

NaOH 水溶液濃度	ナトリウム含有量
5 重量%	0. 0 5 重量%
1 0 重量%	0. 1 重量%
1 5 重量%	0. 5 重量%
2 5 重量%	1. 0 重量%
3 5 重量%	5. 0 重量%
4 0 重量%	1 0. 0 重量%
4 5 重量%	1 2. 0 重量%
5 0 重量%	1 5. 0 重量%

[0027] As shown in Table 1, in order to control a sodium content in an enveloping layer, he can understand that what is necessary is just to control the concentration of the sodium solution which processes a cobalt compound.

[Experiment 1] (example 1)

< step 1: Prepare 2.5l. of solution which dissolved 166g of production > nickel sulfates of the base particle which made magnesium dissolve, and 3.1g of magnesium sulfate. 5.0% of the weight of an aqueous ammonia solution and one mol [l.] sodium-hydroxide solution were simultaneously dropped at this solution, pH of liquid was supervised in the pH meter, and pH of liquid was held to 11. The surveillance of pH at this time was performed in the glass electrode with automatic temperature compensation (pH meter). Subsequently, precipitate was rinsed the \*\* exception, carried out the vacuum drying, and the magnesium dissolution nickel hydroxide which made magnesium dissolve 1.0% of the weight to the nickel in nickel hydroxide (element conversion), i.e., a base particle, was produced.

< step 2: One mol [l.] sodium-hydroxide solution was added to 1l. of solution which dissolved 13.1g of covering > cobalt sulfates for the base particle by the cobalt compound, putting in and stirring 100g of base particles produced at the above-mentioned step 1. After adjusting pH of this liquid to 11, you made stirring react continuously [ for 1 hour ]. In addition, when pH of liquid fell a little, one mol [l.] sodium-hydroxide solution was dropped suitably, and pH of liquid was held to 11. Subsequently, the vacuum drying was carried out and rinsing and the enveloping layer which consists of cobalt hydroxide were made to form precipitate in the front face of a magnesium dissolution nickel hydroxide particle a \*\* exception.

[0028] To the weight of the base particle which made magnesium dissolve, the amount of cobalt at this time is the rate of the cobalt weight which converted cobalt into the atomic state, and has become 5.0 % of the weight.

< step 3: The base particle powder in which the enveloping layer which turns into a cobalt enveloping layer from cobalt hydroxide in the addition > above-mentioned step 2 in sodium was made to form, and 25-% of the weight sodium-hydroxide solution were mixed by the weight ratio 1:10, and it heat-treated at 90 degrees C for 5 hours. Then, it rinsed, it dried at 65 degrees C, and the composite particle by which the enveloping layer which consists of a sodium content cobalt compound was formed in the front face of a base particle was obtained.

[0029] In addition, the sodium content in the sodium content cobalt compound which forms an enveloping layer is the estimate based on the above-mentioned preliminary experiment 1 in this value that is 1.0 % of the weight to the AUW of a cobalt atom in sodium atom conversion.

100g of composite-particle powder obtained at the <Step 4> [production of non-sintering nickel pole] above-mentioned step 3, 0.80g (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of yttrium oxides as an yttrium compound, and 20g of 1-% of the weight methyl-cellulose solution as a binder were kneaded, and the paste was prepared. It filled up and dried to the porous substrate which consists of foaming metal (95% of porosity, 200 micrometers of average apertures) which is an electric conduction axis, and which carried out nickel plating, pressing of this paste was carried out to it, and this invention electrode a was produced.

[0030] At this time, the addition of a yttrium oxide is yttrium element conversion, and is 1.0 % of the weight to the nickel atom of magnesium dissolution nickel hydroxide, i.e., a base particle. It is carrying out.

[Production of an alkaline battery] The above-mentioned this invention electrode a was prepared as a positive electrode, and alkaline battery (cell capacity : about 1000 mAh(s)) A of AA size was conventionally produced using a well-known paste formula cadmium pole (negative electrode), a polyamide nonwoven fabric (separator), 30-% of the weight potassium-hydroxide solution (alkali electrolytic solution), the metal cell can, the metal cell lid, etc. In addition, capacity of a negative electrode was made into 1.8 times of the capacity of a positive electrode.

(Example 2) the above-mentioned step 1 -- magnesium sulfate -- in addition, the electrode and Cell B were produced like the above-mentioned example 1 except having dissolved 1.54g of zinc sulfates further In addition, magnesium and zinc are dissolving to the used base particle, and each atom is dissolving 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle to it, respectively.

(Example 3) Cell C was produced like the above-mentioned example 1 except having dissolved 1.16g of cadmium sulfates further in the above-mentioned step 1 in addition to magnesium sulfate. In addition, magnesium and cadmium are dissolving to the used base particle, and each atom is dissolving 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle to it, respectively.

(Example 4) the above-mentioned step 1 -- setting -- magnesium sulfate -- in addition, Cell D was produced like the above-mentioned example 1 except having dissolved 2.69g of nitric-acid yttriums further In addition, magnesium and the yttrium are dissolving to the used base particle, and each atom is dissolving 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle to it, respectively.

(Example 5) the above-mentioned step 1 -- setting -- magnesium sulfate -- in addition, Cell E was produced like the above-mentioned example 1 except having dissolved 1.64g of cobalt sulfates further In addition, magnesium and cobalt are dissolving to the used base particle, and each atom is dissolving 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle to it, respectively.

(Example 6) Cell F was produced like the above-mentioned example 1 except having dissolved 1.45g of bismuth nitrates in the above-mentioned step 1 in addition to magnesium sulfate. In addition, magnesium and the bismuth are dissolving to the used base particle, and each atom is dissolving 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle to it, respectively.

(Example 7) the above-mentioned step 1 -- setting -- a nickel sulfate -- 164g -- carrying out -- magnesium sulfate -- in addition, Cell G was produced like the above-mentioned example 1 except having dissolved 2.63g of cobalt sulfates, and 2.47g of zinc sulfates further In addition, magnesium, cobalt, and zinc are dissolving to the used base particle, and each atom is dissolving 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle to it, respectively.

(Example 8) In the above-mentioned example 1, Cell H was similarly produced except having added 0.63g of metal yttriums instead of the yttrium oxide.

(Example 9) In the above-mentioned example 1, Cell I was similarly produced except having added 0.95g [Y(OH)3] of hydroxylation yttriums instead of the yttrium oxide as an yttrium compound.

(Example 10) In the above-mentioned example 1, Cell J was similarly produced except having added 1.03g fluoride (YF3) of yttriums instead of the yttrium oxide as an yttrium compound.

(Example 11) In the above-mentioned example 1, Cell K was similarly produced except having added 1.26g [Y2(CO) 3] of carbonic acid yttriums instead of the yttrium oxide as an yttrium compound.

(Example 1 of comparison) Cell P was similarly produced except having not added a yttrium oxide in the above-mentioned example 1.

(Example 2 of comparison) Cell Q was produced like the above-mentioned example 1 except having kneaded 100g of base particle powder which made magnesium dissolve 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle, and 10g of 1 cobalt oxide and 20g of 1-% of the weight methyl-cellulose solution as a binder, having prepared the paste, and having produced the electrode. This method is the same method as the thing of the indication to JP,2-109261,A.

(Example 3 of comparison) The cobalt hydroxide layer was made to form in the particle front face like the above-mentioned step 2, excessive-amount addition of 1% of the hydrogen peroxide solution was carried out the back, and the cobalt hydroxide of a surface layer was changed to the powder which made magnesium and cobalt dissolve 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle at oxy-cobalt hydroxide. Cell R was produced like the example 1 except having kneaded this powder and 20g of 1-% of the weight methyl-cellulose solution as a binder, having prepared the paste, and having produced the electrode. This method is the same method as the thing of the indication to JP,3-78965,A.

As opposed to the spherical base particle 100 weight section which made cobalt and cadmium NIUMU dissolve 3.0% of the weight 0.3% of the weight, respectively (Example 4 of comparison) The metal cobalt 7 weight section, the cobalt hydroxide 5 weight section, the cadmium-oxide 3 weight section, and the yttrium-oxide 3 weight section are kneaded with the 1-% of the weight methyl-cellulose solution 20 weight section as a binder.

Cell S was produced like the example 1 except having prepared the paste and having produced the electrode.

(Example 5 of comparison) In the above-mentioned example 1, Cell T was similarly produced except having added 1.56g [Y2(C2O4) 3] of oxalic acid yttriums instead of the yttrium oxide.



(Active material utilization factor of a non-sintering nickel pole) About each cell produced in examples 1-11 and the examples 1-5 of comparison, after charging by 0.1C at 25 degrees C for 16 hours, the charge-and-discharge cycle examination which makes 1 cycle the process which discharges to 1.0V by 1C at 25 degrees C was performed, and the active material utilization factor of 10 cycle eye of the non-sintering nickel pole used for each cell was investigated. The active material utilization factor is computed based on the following formula.

[0031] active material utilization factor (%) = {service-capacity [ of 10 cycle eye ] (mAh)/[(amount g) of nickel hydroxide x288 (mAh/g)]} x100 -- this result is shown in Table 2 However, the active material utilization factor in Table 2 is a rate when making the active material utilization factor of 10 cycle eye of this invention cell A into 100%.

[0032]

[Table 2]

電池	10サイクル目の 活物質利用率 (%)
A	100
B	100
C	100
D	100
E	100
F	100
G	100
H	100
I	100
J	100
K	100
P	95
Q	80
R	90
S	85
T	95

[0033] As shown in Table 2, compared with cell P-T of others [ A-K / this invention cell ], it turns out that a high utilization factor is obtained. Moreover, as an yttrium compound, he can understand that yttrium-oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hydroxylation yttrium [Y(OH)<sub>3</sub>], and yttrium fluoride (YF<sub>3</sub>) and a carbonic acid yttrium [Y<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>] can be used.

[Experiment 2] In this experiment 2, the relation between the amount of magnesium dissolution to a nickel atom, and an active material utilization factor and cell capacity was investigated in the base particle.

[0034] It replaced with the amount of magnesium sulfate of 3.1g used in Step 1 of the above-mentioned example 1, and a cell AB1, the cell AB2, the cell AB3, the cell AB4, and the cell AB5 were similarly produced except having been referred to as 0.9g, 1.6g, 7.7g, 15.2g, and 18.1g (five kinds). The amount of magnesium dissolution in the base particle at this time becomes 0.3 % of the weight, 0.5 % of the weight, 2.5 % of the weight, 5.0 % of the weight, and 6.0 % of the weight to a nickel atom, respectively by magnesium atom conversion. In detail, the relation between the amount of magnesium dissolution, each raw material, and a cell name is shown in Table 3.

[0035]

[Table 3]

マグネシウム 固溶量 (重量%)	硫酸マグネ シウム使用 量 (g)	硫酸ニッケ ル使用量 (g)	酸化イット リウム使用 量 (g)	電池名
0.3	0.9	166	0.80	AB1
0.5	1.6	166	0.80	AB2
1.0	3.1	166	0.80	A
2.5	7.7	164	0.79	AB3
5.0	15.1	162	0.78	AB4
6.0	18.1	161	0.77	AB5

[0036] And the charge-and-discharge test was performed on the same conditions as the above-mentioned experiment 1 using Cell A, the cell AB1 - the cell AB5, and it asked for the active material utilization factor of 10 cycle eye and a 100 cycle eye. In addition, the active material utilization factor of a 100 cycle eye was computed by the following formula.

[0037] active material utilization factor (%) = {service-capacity [ of a 100 cycle eye ] (mAh)/[(amount g) of nickel hydroxide x288 (mAh/g)]} x100 of a 100 cycle eye -- this result is shown in Table 4 In addition, the service capacity of 10 cycle eye was also shown in Table 4. The rate which made 100% the active material utilization factor and service capacity of 10 cycle eye of Cell A has shown the utilization factor and service capacity of front Naka.

[0038]

[Table 4]

電池	マグネシウム固溶量 (重量%)	10 サイクル目の活物質利用率 (%)	100 サイクル目の活物質利用率 (%)	10 サイクル目の放電容量 (%)
AB1	0.3	100	85	100
AB2	0.5	100	99	100
A	1.0	100	100	100
AB3	2.5	100	100	100
AB4	5.0	100	100	99
AB5	6.0	100	100	87

[0039] From Table 4, it is understood that, as for 0.5% of the weight or more of the cell AB2, Cell A, a cell AB3, a cell AB4, and a cell AB5, the amount of magnesium solid solvation in a base particle shows a high active material utilization factor also for after cycle progress. In addition, in the cell AB1 whose amount of dissolution is 0.3 % of the weight, it thinks because there are many amounts of generation of gamma-NiOOH as a cause that an active material utilization factor falls after 100 cycle progress.

[0040] Moreover, about cell capacity, the amount of magnesium solid solvation shows the value with expensive 5.0 or less % of the weight of cell AB1, cell AB2, Cell A, cell AB3, and cell AB4. If the amount of magnesium dissolution exceeds 5.0 % of the weight, it will think for the content of the nickel hydroxide occupied to an active material to fall.

[0041] As an amount of dissolution of magnesium (Mg), 5.0 % of the weight is considered to be the optimal from 0.5 % of the weight from the above result.

[Experiment 3] In this experiment 3, the addition of an yttrium compound to a composite particle and the relation of an active material utilization factor were investigated.

[0042] In Step 4 of the above-mentioned example 1, the yttrium oxide which is an yttrium compound was changed with 0.024g, 0.040g, 0.40g, 2.40g, 4.00g, and 4.80g addition (six kinds), respectively. Six kinds of cells AC 1, a cell AC 2, the cell AC 3, the cell AC 4, the cell AC 5, and the cell AC 6 were similarly produced for the addition of a yttrium oxide to the nickel atom of a base particle as 0.03 % of the weight, 0.05 % of the weight, 0.5 % of the weight, 3.0 % of the weight, 5.0 % of the weight, and 6.0 % of the weight by yttrium element conversion except this.

[0043] In addition, the amount of magnesium dissolution at this time is made into 1.0 % of the weight to the nickel atom in a base particle by magnesium element conversion. Moreover, the sodium content in a cobalt compound makes the amount of cobalt of an enveloping layer 1.0 % of the weight 5.0% of the weight.

[0044] The active material utilization factor and cell capacity of 10 cycle eye of these cells were measured. This result is shown in Table 5. In addition, in Table 5, the rate which made 100% the utilization factor and cell capacity of 10 cycle eye of Cell A shows the utilization factor and cell dosage of each cell.

[0045]

[Table 5]

電池	酸化イット リウム使用 量 (g)	イットリウム 化合物の添加 量 (重量%)	利用率 (%)	電池容量 (%)
AC1	0.024	0.03	95	100
AC2	0.040	0.05	99	100
AC3	0.40	0.5	100	100
A	0.80	1.0	100	100
AC4	2.40	3.0	100	100
AC5	4.00	5.0	100	99
AC6	4.80	6.0	100	85

[0046] As shown in Table 5, it turns out that a high utilization factor and high service capacity are shown to the nickel atom of a base particle as an addition of an yttrium compound in 0.05 % of the weight - 5.0% of the weight of the cell AC 2, a cell AC 3, Cell A, a cell AC 4, and a cell AC 5 by yttrium atom conversion.

[0047] As a factor from which a high utilization factor is not obtained at less than (cell AC 1) 0.05 % of the weight, since there are few additions of an yttrium compound, it is thought that it originates in the charge acceptance nature of a positive electrode having not improved. On the other hand, since the content of an yttrium increases too much in a positive electrode as a factor from which high service capacity is not obtained in the addition (cell AC 6) exceeding 5.0 % of the weight, it is presumed that the fill of the nickel hydroxide which is an active material fell.

[0048] From the above result, it is thought optimal to consider as 0.05 % of the weight - 5.0 % of the weight to the nickel atom of a base particle as an addition of an yttrium metal or a /yttrium compound by yttrium atom conversion.

In the [experiment 4] experiment 4, the relation between the amount of covering of the sodium content cobalt compound formed in the nickel hydroxide particle which made the magnesium which is a base particle dissolve, and an active material utilization factor and cell capacity was investigated.

[0049] In Step 2 of the above-mentioned example 1, a cell AD1, the cell AD2, the cell AD3, the cell AD4, and the cell AD5 were similarly produced for the cobalt sulfate 5.24g, 7.86g, 19.7g, 26.2g, and except having carried out 31.4g (five kinds) dissolution, respectively. The amount of covering of the cobalt at this time becomes 2.0 % of the weight, 3.0 % of the weight, 7.5 % of the weight, 10.0 % of the weight, and 12.0 % of the weight to the weight of a base particle, respectively by cobalt atom conversion. Here, the content of the sodium in a cobalt compound may be 1.0 % of the weight to the cobalt atom in a cobalt compound by sodium atom conversion.

[0050] Magnesium makes the base particle used at this time have dissolved 1.0% of the weight to the nickel atom which constitutes a base particle from magnesium element conversion. Moreover, the yttrium oxide as an yttrium compound is carrying out addition use 1.0% of the weight to the nickel atom of a base particle by yttrium atom conversion.

[0051] Thus, the active material utilization factor and cell capacity of 10 cycle eye were investigated using each obtained cell. This result is shown in Table 6. In Table 6, the rate which made 100% the utilization factor and cell capacity of 10 cycle eye of Cell A has shown the utilization factor and the cell dosage.

[0052]

[Table 6]

電池	硫酸コバル トの使用量 (g)	コバルト化 合物の被覆 量(重量%)	利用率 (%)	電池容量 (%)
AD1	5.24	2.0	90	90
AD2	7.86	3.0	99	99
A	13.1	5.0	100	100
AD3	19.7	7.5	100	100
AD4	26.2	10.0	100	100
AD5	31.4	12.0	100	89

[0053] It turns out that 3.0 to 10.0% of the weight of the cell AD2, Cell A, a cell AD3, and a cell AD4 have a utilization factor and service capacity with the high amount of covering of a sodium content cobalt compound so that more clearly than Table 6.

[0054] Here, since the absolute magnitude of the cobalt as an electric conduction agent runs short in a positive electrode when the amount of covering of a sodium content cobalt compound is less than 3.0 % of the weight (cell AD1), it is thought that sufficient utilization factor is not obtained. On the other hand, since the fill of the nickel hydroxide which is an active material falls in a positive electrode when the amount of covering of a sodium content cobalt compound exceeds 10.0 % of the weight (cell AD5), it is thought that high service capacity is not obtained.

[Experiment 5] Here, the content of the sodium in the enveloping layer by the sodium content cobalt compound formed in the front face of a base particle and the relation with an active material utilization factor were investigated.

[0055] In Step 3 of the above-mentioned example 1, seven kinds of concentration of a sodium hydroxide was changed with 5.0 % of the weight, 10 % of the weight, 15 % of the weight, 35 % of the weight, 40 % of the weight, 45 % of the weight, or 50 % of the weight. The sodium content in a cobalt compound produced the cell AE 1 which are 0.05 % of the weight, 0.1 % of the weight, 0.5 % of the weight, 5.0 % of the weight, 10.0 % of the weight, 12.0 % of the weight, and 15.0 % of the weight, a cell AE 2, a cell AE 3, the cell AE 4, the cell AE 5, Cell AE, and the cell AE 7 to the cobalt atom of a cobalt compound like the above-mentioned cell A by sodium atom conversion except this. In addition, this sodium content is the estimate from preliminary experiment.

[0056] The amount of the enveloping layer by the sodium content cobalt compound at this time is 5.0 % of the weight to the weight of a base particle in cobalt element conversion. Moreover, the amount of magnesium dissolution in a base particle is 1.0 % of the weight to the nickel atom of a base particle. Furthermore, the addition of the yttrium oxide which is an yttrium compound is made into 1.0 % of the weight to the nickel atom of a base particle by yttrium element conversion.

[0057] The utilization factor of 10 cycle eye was measured using each of these cells. This result is shown in Table 7. Here, the rate which made 100% the utilization factor of 10 cycle eye of Cell A shows the utilization factor of each cell.

[0058]

[Table 7]

電池	水酸化ナトリウムの濃度 (重量%)	ナトリウム含有量 (重量%)	利用率 (%)
AE 1	5	0.05	87
AE 2	10	0.1	99
AE 3	15	0.5	100
A	25	1.0	100
AE 4	35	5.0	100
AE 5	40	10.0	100
AE 6	45	12.0	90
AE 7	50	15.0	89

[0059] From Table 7, he can understand that a high utilization factor is obtained for a sodium content from 0.1 % of the weight in 10.0% of the weight of the cell AE 2, a cell AE 3, Cell A, a cell AE 4, and a cell AE 5. On the other hand, it thinks for the conductivity of a cobalt compound to fall in each range as a factor from which high use is not obtained by each cell AE 6 and Cell AE 7 of the content exceeding less than (cell AE 1) 0.1 % of the weight or 10.0 % of the weight.

[0060]

[Effect of the Invention] If it is the active material for alkaline batteries of this invention as mentioned above, the non-sintering nickel pole which has a high utilization factor can be offered, and it will become an alkaline battery with a large cell capacity.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The composite particle which made the enveloping layer which consists of a cobalt compound containing sodium form in the front face of the base particle which consists of [ which made magnesium dissolve to nickel hydroxide, and made magnesium contain to the nickel in nickel hydroxide 0.5 % of the weight to 5.0% of the weight ] a magnesium dissolution nickel hydroxide particle An yttrium metal and/or an yttrium compound It is the active material for alkaline batteries equipped with the above, and the aforementioned yttrium metal and/or an yttrium compound are characterized by containing by yttrium element conversion 0.05 % of the weight to 5.0% of the weight to the nickel in the aforementioned base particle.

[Claim 2] The active material for alkaline batteries according to claim 1 characterized by an yttrium and/, or an yttrium compound being added by the aforementioned composite particle.

[Claim 3] The active material for alkaline batteries according to claim 1 to which the content of the cobalt compound in the aforementioned enveloping layer is characterized by being 3.0 % of the weight - 10.0 % of the weight to the weight of the aforementioned base particle by cobalt atom conversion.

[Claim 4] The active material for alkaline batteries according to claim 1 to which a sodium content is characterized by being 0.1 - 10.0 % of the weight to the cobalt atom of the aforementioned enveloping layer in the aforementioned enveloping layer by sodium atom conversion.

[Claim 5] The active material for alkaline batteries according to claim 1 characterized by the aforementioned enveloping layers being the cobalt hydroxide compound containing sodium, the oxy-cobalt hydroxide compounds containing sodium, or such mixture.

[Claim 6] The active material for alkaline batteries according to claim 1 characterized by being one sort chosen from the group which the aforementioned yttrium compound becomes from yttrium-oxide, hydroxylation yttrium, and yttrium fluoride and a carbonic acid yttrium.

[Claim 7] The active material for alkaline batteries according to claim 1 characterized by one or more sorts chosen from the group which becomes the aforementioned nickel hydroxide particle from zinc, cadmium, an yttrium, cobalt, and a bismuth in addition to the aforementioned magnesium dissolving.

[Claim 8] The non-sintering nickel pole for alkaline batteries where the active material for alkaline batteries given in the aforementioned claim 1 - a claim 7 is characterized by filling up an electric conduction axis.

[Claim 9] The alkaline battery characterized by having the non-sintering nickel pole of the aforementioned claim 8.

---

[Translation done.]